

EXPERIMENTAL VERIFICATION OF A MODEL OF STEEL REOXIDATION

EXPERIMENTÁLNÍ OVĚŘENÍ MODELU REOXIDACE OCELI

A. ZÁDĚRA¹, V. KRUTIŠ², J. ŠENBERGER³, M. KOVÁČ⁴, V. KOLDA⁵

ABSTRACT: Reoxidation of steel is a term for summary designation of secondary and tertiary oxidation of steel occurring during keeping the metal in a ladle after tapping it from a furnace and during casting in a mould cavity. During reoxidation the oxygen concentration and its activity in a casting are growing. In case that oxygen activity exceeds the equilibrium activity of oxygen with carbon the casting part or the whole casting can be afflicted with gas cavities of carbon monoxide. With higher oxygen activity the formations of oxides of elements with lower deoxidation ability (Mn, Si) continues. Those oxides can form in castings the extensive slaggy formations in their volume or on the casting surface designated as secondary slag inclusions. Thus the steel reoxidation directly influences surface and internal quality of steel castings and consequently the manufacturing costs too.

KEY WORDS: steel casting, secondary oxidation, oxygen activity

1 ÚVOD

Reoxidace oceli je fyzikálně-chemický pochod, který lze chápat jako proces adsorpce plynného kyslíku na povrchu taveniny s následným pohlcováním (absorpcí) a přemisťováním (redistribucí) kyslíku v tavenině konvekci a mechanismem difuze. V důsledku poklesu teploty, růstu afinity dezoxidačních přísad ke kyslíku a vlivem růstu aktivity kyslíku v tavenině při jeho pohlcování z atmosféry dochází také k oxidaci jednotlivých prvků obsažených v tavenině podle jejich aktivity a afinity ke kyslíku. Současně s řešením adsorpce kyslíku a jeho pohlcováním je proto nutné řešit otázku jeho reakce s prvky obsaženými v tavenině [1].

Pro jednotlivé dílčí pochody bylo nutné zvolit vhodný fyzikálně chemický model a k němu i odpovídající matematický aparát. U po sobě následujících – konsektivních – reakcí je z kinetického hlediska při řešení určující děj nejpomalejší [2]. Z tohoto důvodu proto není nutné některým z dějů minimálně v počáteční fázi výzkumu zabývat, neboť jejich rychlost je řádově vyšší než rychlost některých – řídicích dějů pochodu reoxidace. Mezi tyto děje patří např. difuze kyslíku k mezifázovému rozhraní atmosféra–tavenina.

V rámci práce [1] byl vytvořen fyzikálněchemický model reoxidace. Tento model je dále ve spolupráci VUT v Brně a firmy MECAS ESI v rámci projektu MPO verifikován a validován. Z důležitých a současně i řídicích dějů pro vzrůst aktivity kyslíku v průběhu reoxidace jsou v sestaveném modelu řešeny následující děje:

¹ Ing. Antonín Záděra, Ph.D. – FSI, VUT v Brně, ÚST, odbor slévárenství

² Ing. Vladimír Krutiš, Ph.D. – MECAS ESI s.r.o

³ doc. Ing. Jaroslav Šenberger, CSc. – FSI, VUT v Brně, ÚST, odbor slévárenství

⁴ Ing. Marek Kováč – MECAS ESI s.r.o

⁵ Ing. Vlastimil Kolda – MECAS ESI s.r.o

1. adsorpce kyslíku na mezifázovém rozhraní tavenina–atmosféra;
2. difuze kyslíku a dezoxidačních přísad v tavenině;
3. reakce mezi kyslíkem rozpuštěným v tavenině a dezoxidačními prvky;
4. přerozdělení příměsi (kyslíku a dezoxidačních přísad) v průběhu chladnutí.

Matematického fyzikálního řešení jednotlivých dějů v modelu vychází z numerického řešení metodou konečných diferencí označovanou též jako metoda FDM – *Finite Different Metod*. Při řešení je zkoumaná tavenina nejprve rozdělena na pravidelné elementy tvaru krychle. Pro zvolené vstupní podmínky (chemické složení, teplota apod.) jsou v jednotlivých elementech taveniny a časových krocích (iteracích) řešeny výše uvedené děje absorpce kyslíku a jeho difuze včetně současné oxidace a difuze jednotlivých dezoxidačních prvků (Al, Si a Mn). Nakonec je v jednotlivých elementech taveniny řešena i problematika přerozdělení jednotlivých prvků v průběhu tuhnutí pomocí mikrosegregačních modelů. Podrobný popis sestaveného modelu je uveden v [1] případně [3].

Cílem řešení modelu reoxidace je za konkrétních zvolených podmínek ohraničit termodynamické podmínky vzniku bublin (oxidace uhlíku v oceli), a to jak v průběhu chladnutí tak v průběhu tuhnutí. Dále je možné na základě modelem stanoveného průběhu aktivity kyslíku na rozhraní tavenina – atmosféra, příp. tavenina – vměstek predikovat jaké oxidické vměstky na tomto rozhraní mohou vznikat. V případě vzrůstu aktivity kyslíku nad termodynamickou rovnováhu s uhlíkem přechází řešení modelu v kritérium vzniku bublin.

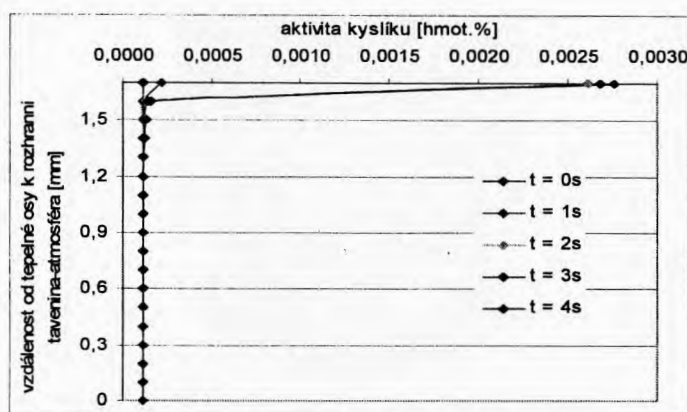
Řešení tohoto modelu je možné považovat za mezní řešení, které bezzbytku platí v případě, že tavenina je v klidu nebo je charakter jejího proudění čistě laminární. V případě porušení „laminarity“ proudění taveniny dochází v průřezu taveniny k tvorbě vírů a přenos jak tepla, tak i hmoty není pouze difuzí, ale také konvekcí. Řešení reoxidace pomocí tohoto modelu se tak vztahuje na nejhorší možný případ, který by mohl v reálných podmínkách nastat. Jestliže bude podle modelu stanoveno, že ke vzniku bublin v tavenině během chladnutí nebo tuhnutí nedojde, tak ani v reálných podmínkách by za stejných okolností k jejich vzniku nemělo docházet. V opačném případě, tj. podle modelu podmínky pro vznik bublin během chladnutí nebo tuhnutí nastanou, pak záleží na konkrétních podmínkách, zda ke vzniku těchto vad dojde nebo zda jejich vzniku bude zabráněno např. konvekcí taveniny, tj. zamícháním zoxidované taveniny s dostatečným množstvím dostatečně dezoxidované oceli.

2 OVĚŘENÍ MODELU REOXIDACE

Ověření modelu reoxidace bylo provedeno v první fázi pouze kvalitativně a následně v rámci probíhajícího projektu pak i kvantitativně. Kvalitativní ověření spočívá v ověření trendů jednotlivých sledovaných parametrů a ověření chování modelu na změnu vstupních veličin. Cílem bylo zjistit, zda výsledky odpovídají teoretickým předpokladům i výsledkům dosahovaným a ověřených v praxi. Praktické ověření modelu spočívá v ověření podmínek vzniku bublin oxidu uhelnatého v objemu kovu na jehož povrchu dochází k reoxidaci taveniny a to pouze při minimální konvekci taveniny. Dále byla ověřována možnost stanovit za konkrétních podmínek vzdálenosti, do kterých je jinak dostatečně dezoxidovaný kov od rozhraní na němž dochází k oxidaci reoxidován.

2.1 Kvalitativní posouzení modelu reoxidace

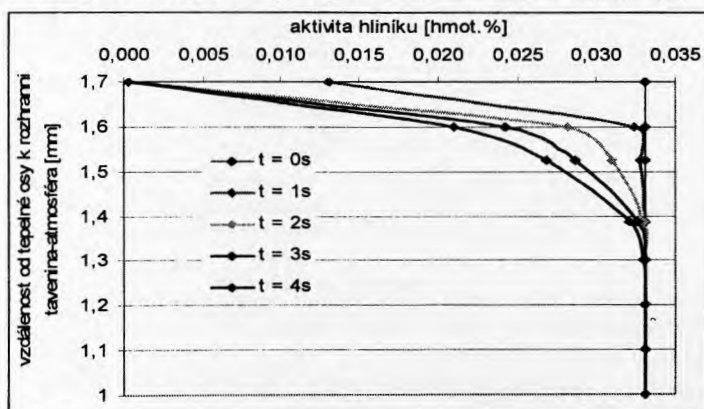
Při ověření tendencí v průběhu aktivit určených na základě modelu (kvalitativní hodnocení) byla potvrzována tvorba aktivitních gradientů jednotlivých prvků obsažených v tavenině v příčném i podélném směru. Vzhledem k tomu, že v sestaveném modelu reoxidace není v tavenině uvažována konvekce, je možné výsledky porovnat s předpoklady definovanými v práci [4], [5] pro vznik koncentračních gradientů při laminárním proudění taveniny. Je to umožněno tím, že přenos hmoty v sestaveném modelu je uvažován stejně jako při laminárním proudění taveniny výhradně difuzí.



Obr. 1 – Příčný profil aktivity kyslíku v průřezu taveniny stanovený na základě modelu

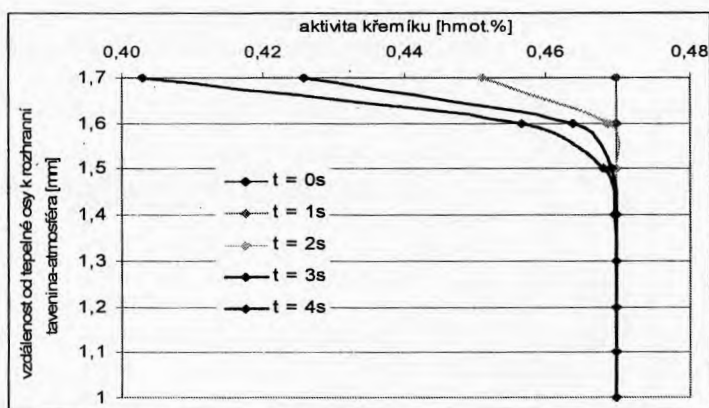
Na obr. 1 je zobrazen příčný profil aktivity kyslíku v průřezu taveniny, která proudí kanálem kruhového průřezu laminárním prouděním. S rostoucí dobou kontaktu taveniny s okolní atmosférou dochází na rozhraní atmosféra–tavenina k růstu aktivity kyslíku. Směrem do hloubky taveniny ($y \rightarrow 0$) se aktivita kyslíku v jednotlivých elementech taveniny oproti původnímu stavu téměř nemění. Průběh aktivity kyslíku v průřezu taveniny stanovený modelem tak zcela odpovídá předpokladům uvedeným v [4] a [5].

Příčný průběh aktivity hliníku v tavenině, stanovený na základě modelu je podle očekávání přesně opačný než průběh aktivit kyslíku, viz obr. 2. V povrchových elementech taveniny je v důsledku reoxidace hliník postupně oxidován, čímž postupně klesá v objemu taveniny jeho aktivita. Proti oxidaci působí difuze hliníku z hloubky taveniny do povrchových partií. S rostoucím časem se projevuje pokles aktivity hliníku ve větší hloubce taveniny. Směrem do hloubky taveniny ($y \rightarrow 0$) se aktivita hliníku v jednotlivých elementech oproti počátečnímu stavu téměř nemění. Podobně jako v případě kyslíku lze konstatovat, že průběh aktivity hliníku v průřezu taveniny také odpovídá předpokladům uvedeným v [4] a [5].



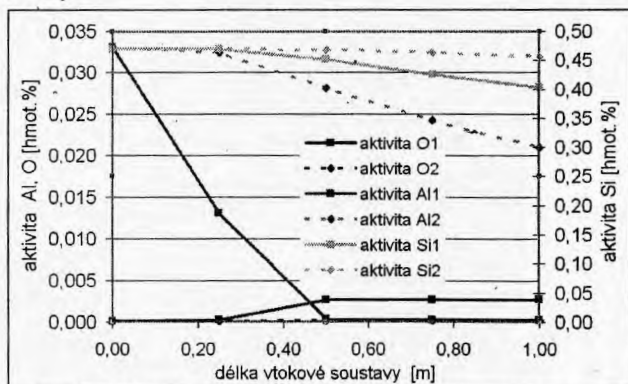
Obr. 2 – Příčný profil aktivity hliníku v průřezu taveniny stanovený na základě modelu

Obdobně jako v případě hliníku byl za stejných podmínek stanoven příčný profil aktivity křemíku v tavenině. Pro všechny dezoxidační přísady platí totéž, co pro hliník, tzn. aktivita dezoxidační přísady na povrchu je v případě její oxidace nižší na povrchu než v hloubce taveniny. To potvrzují i výsledky průběhu aktivit křemíku v tavenině znázorněné na obr. 3.



Obr. 3 – Příčný profil aktivit křemíku v průřezu taveniny stanovený na základě modelu

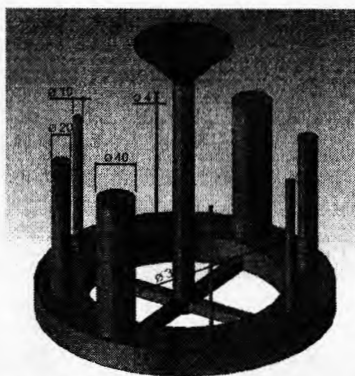
Spojením výše uvedených výsledků z řešení příčných gradientů aktivit kyslíku, hliníku a křemíku lze stanovit průběh i „podélných gradientů aktivit“, tj. gradientů v proudu kovu ve směru pohybu. Budeme-li uvažovat, že tavenina proudí laminárním prouděním ve vtokové soustavě rychlostí $0,25 \text{ m.s}^{-1}$, pak za 4 sekundy se element taveniny přesune do vzdálenosti 1 m. Pro konkrétní element taveniny je pak možné vyjádřit aktivitu daného prvku v závislosti na čase, tj. na vzdálenosti, kterou tavenina za daný čas urazí. Na základě výsledků z grafů na obr. 1 – obr. 3 lze vyjádřit podélný gradient aktivity libovolného prvku v jakémkoliv průřezu taveniny. Podélný profil pro kyslík, hliník a křemík je znázorněn na obr. 4. Křivky jsou pro jednotlivé prvky odlišeny barevně, plné křivky odpovídají aktivitám prvků v prvním elementu taveniny tvořícího rozhraní tavenina–atmosféra. Přerušované křivky pak náležejí sousednímu – druhému elementu taveniny.



Obr. 4 – Podélný profil aktivit kyslíku, hliníku a křemíku stanovený na základě modelu

2.2 Kvantitativní posouzení modelu reoxidace

Kvantitativní hodnocení modelu spočívalo v ověření podmínek vzniku bublin v průběhu odlévání a chladnutí ocelových odlitků. Pro ověření správnosti modelu a zpřesnění modelovaných hodnot rozložení kyslíku a dezoxidačních přísad byl vytvořen model experimentálního odlitku. Geometrie odlitku byla speciálně navržena pro toto zadání pomocí numerické simulace plnění a tuhnutí v programu Procast. Tvar zkušební odlitku, způsob zaústění a provedení vtokové soustavy je zřejmý z obr. 5. Zkušební tělesa jsou válcového tvaru průměru 4, 10, 20 a 40mm a délky 150 mm. Odlišným průřezem zkušebních těles je vytvořen také rozdíl v době chladnutí a tedy i rozdíl v době kontaktu taveniny s atmosférou dutiny formy. S rostoucí dobou chladnutí je možné očekávat větší množství kyslíku absorbované na vrchní kruhové ploše u povrchové vrstvy odlitku.



Obr. 5 – Základní rozměry zkušebního odlitku

V první fázi řešení byly odlity dvě tavby. Tavení probíhalo na elektrické indukční peci s kyselou výdusku s maximální hmotností tavby 40 kg. První tavba byla provedena pouze za účelem ověření základních licích parametrů (doba lití) a stanovení optimální licí teploty. Další údaje nebyly z této tavby sledovány a odlitky nebyly ani dále vyhodnocovány.

V další tavbě byly odlity dva odlitky z nelegované oceli jejichž složení je uvedeno v **tab. 1**. Obsah hliníku uvedený v **tab. 2** odpovídá celkovému obsahu hliníku. Jeho obsah byl volen s ohledem na požadovaný stupeň dezoxidace oceli, tj. aby mohlo v odlitcích docházet ke vzniku vad způsobených reoxidací (bublin). Dezoxidace byla provedena přelitím hliníkového drátu kovem v pánvi. Odpichová teplota činila 1720 °C s ohledem na malé množství kovu a tím i rychlý pokles teploty se licí teplota pohybovala pouze okolo 1550 °C.

Tab. 1 – Chemické složení oceli

chemické složení oceli v hmot. %					
C	Mn	Si	S	P	Al _{celk.}
0,09	0,15	0,09	0,014	0,016	0,020
Cr	Ni	Cu	Mo	V	Ti
0,04	0,04	0,097	0,005	0,00	0,00

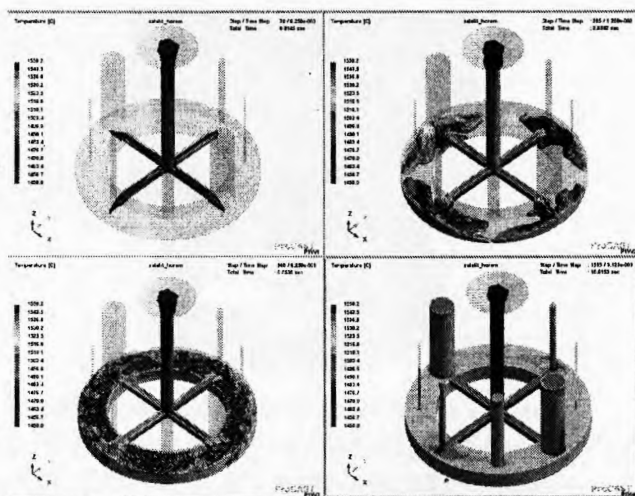
Po odlití byla u odlévaných odlitků měřena teplota ve dvou nejsilnějších zkušebních tělesech (20 a 40 mm). Teplota byla měřena termočlánky typu B ve spodní třetině výšky zkušebních těles, tj. termočlánky byly do odlitku zasunuty do hloubky cca 100mm. Na základě naměřených průběhů teplot byla provedena inverzním způsobem nová simulace plnění a tuhnutí a to tak aby byly dosaženy ve sledovaných místech podobné průběhy teplot a dosažena i stejná doba lití (11s). Průběh plnění sledovaného odlitku získaný z numerické simulace plnění v programu Procast je zobrazena na **obr. 6**.

Z výsledků této simulace byly stanoveny doby, po kterou byly vrstvy taveniny na hladině v kontaktu s atmosférou, a rychlost chladnutí těchto vrstev, tj. čas, za který se na povrchu vzorků vytvořila tuhá fáze. Po jejím dosažení je v sestaveném modelu reoxidace uvažováno, že kyslík přecházející přes tuto tuhou fázi již nemá významný vliv na rozsah reoxidačních pochodů. Tento předpoklad vyplývá z jednoduché úvahy že difuze přes tuhou fázi je podstatně menší než v tavenině. To je zřejmé i z řádových rozdílů v hodnotách difuzních koeficientů jednotlivých prvků v tavenině a tuhé fázi.

Výsledky časů do natuhnutí licí kůry v jednotlivých průřezích jsou číselně vyjádřeny v **tab. 2**. Kritérium pro určení doby tuhnutí povrchové vrstvy bylo uvažováno dosažení 20% podílu tuhé fáze v povrchových elementech dané vrstvy.

Tab.2 – Doba chladnutí tuhnutí povrchové vrstvy u zkušebních vzorků odlitku č. 1, tavby 2

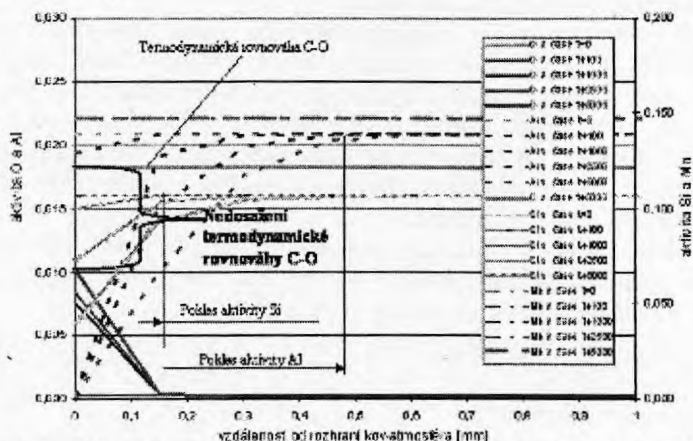
vzorek průměr [mm]	4	10	20	40
doba chladnutí a tuhnutí [s]	8 (9,4)	11,2	14,1	17,7



Obr. 6 – Zobrazení simulace plnění odlitku v programu Procast – rozložení teplotního pole

Na základě výsledků doby chladnutí, uvedené v **tab. 2**, počáteční teplotu kovu 1550 °C a chemického složení kovu byly v modelu reoxidace napočítány průběhy aktivit kyslíku, hliníku, křemíku a manganu na začátku tuhnutí. Cílem bylo jednak stanovit samotný průběh aktivit uvedených prvků, ale také predikovat vznik bublin a stanovit tloušťku pásma kovu, kde může být zhoršená oxidická čistota, tj. vyskytovat se významnější počet vměstků vzniklých v důsledku reoxidace. Velikost elementů numerické sítě byla volena s ohledem na dobu tuhnutí, tj. co nejmenší velikost elementu (150x150x150 μ m), která zajistila při pevném počtu iterací (5000) konvergenci a stabilitu numerického výpočtu.

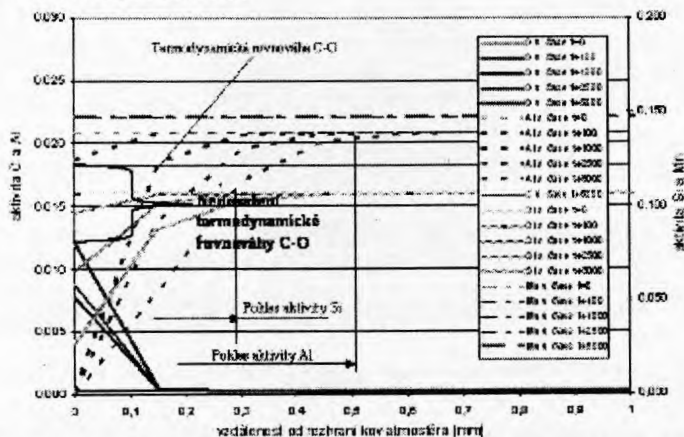
Na **obr. 7** je zobrazen modelem vypočítaný průběh aktivit O, Al, Si a Mn v nejmenším vzorku o \varnothing 4mm s dobou chladnutí 9,4 s. Z výsledků vyplývá, že na povrchu vzorku nebyly splněny termodynamické podmínky pro vznik bublin, popř. bodlin (nedosažení termodynamické rovnováhy mezi C a O). Jak prokázalo i vizuální a metalografické hodnocení nebyly v odlitku bubliny nalezeny. Pouze ve středové oblasti odlitku byly nalezeny staženiny (řediny) související s podmínkami tuhnutí odlitku. Z **obr. 7** je dále zřejmé, že ke změně aktivity hliníku, tj. ke vzniku reoxidačních produktů hliníku významně docházelo do hloubky cca 450 μ m pod povrchem. Ke vzniku reoxidačních produktů křemíku pak přibližně do hloubky 150 μ m. Takto stanovené vzdálenosti jsou ovlivněny zvolenou velikostí elementu v numerickém řešení. Pro přesnější posouzení by bylo nutné volit menší velikost elementů, což však nebylo možné s ohledem na danou dobu chladnutí (dáno přesně definovaným počtem iterací numerického výpočtu).



Obr. 7 – Průběh aktivit O, Al, Si a Mn ve vzorku o \varnothing 4 mm s dobou chladnutí 9,4 s

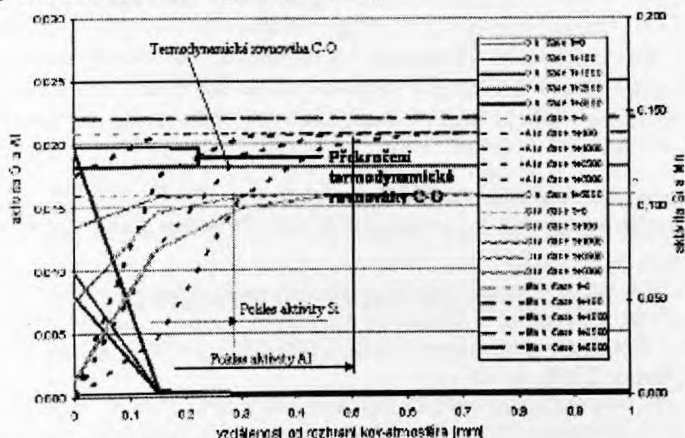
Na obr. 8 je zobrazen modelem stanovený průběh aktivit O, Al, Si a Mn ve vzorku o \varnothing 10 mm s dobou chladnutí 11,2 s. Z výsledků vyplývá, že ani v tomto případě nebyly na povrchu vzorku splněny termodynamické podmínky pro vznik bublin, popř. bodlin (nedosažení termodynamické rovnováhy mezi C a O). Jak prokázalo vizuální a metalografické hodnocení nebyly bubliny v odlitku nalezeny a opět pouze v tepelné ose odlitku se nacházely staženiny.

Ke vzniku reoxidačních produktů hliníku docházelo významně do hloubky cca 450 μ m pod povrchem a tedy v podstatě stejně jako u vzorku průměru 4 mm. Ke vzniku reoxidačních produktů křemíku pak přibližně do hloubky 300 μ m, tj. přibližně dvojnásobné délky než u vzorku průměru 4 mm. Cílem tohoto hodnocení bylo porovnat šířku pásma kovu se zvýšeným obsahem oxidických vměstků vzniklých v důsledku reoxidace stanovenou modelem s šířkou tohoto pásma stanovenou při metalografickém hodnocení. Při metalografickém hodnocení byly nalezeny reoxidační produkty v hloubce cca 500 μ m. To ukazuje na poměrně dobrou shodu mezi modelovaným a skutečným stavem.



Obr. 8 – Průběh aktivit O, Al, Si a Mn ve vzorku o \varnothing 10mm s dobou chladnutí 11,2s

Na obr. 9 je zobrazen modelem stanovený průběh aktivit O, Al, Si a Mn ve vzorku o \varnothing 20 mm s dobou chladnutí 14,4 s. Z výsledků vyplývá, že na rozdíl od dvou výše uvedených vzorků byly na povrchu tohoto vzorku splněny termodynamické podmínky pro vznik bublin (překročení termodynamické rovnováhy mezi C a O).



Obr. 9 Průběh aktivit O, Al, Si a Mn ve vzorku o \varnothing 20mm s dobou chladnutí 14,1s

Jak prokázalo vizuální a metalografické hodnocení byly ve středové oblasti odlitku nalezeny nejen staženiny, ale i bubliny resp. bodliny. Vznik bublin byl v modelu predikován jak během chladnutí tak i v průběhu tuhnutí při řešení Scheilova mikrosegregačního modelu.

Ke vzniku reoxidačních produktů hliníku docházelo významně do hloubky cca 450 μm pod povrchem a tedy v podstatě stejně jako u vzorku průměru 10 mm. Ke vzniku reoxidačních produktů křemíku pak přibližně do hloubky 300 μm , tj. v podstatě stejně jako u vzorku průměru 10 mm. Při metalografickém hodnocení byly nalezeny reoxidační produkty v hloubce cca 500 μm . To ukazuje na poměrně dobrou shodu mezi modelovaným a skutečným stavem.

Pomocí modelu tak bylo stanoveno, že na vzorcích o daném chemickém složení s dobou tuhnutí delší než cca 14 s, vznikají při nedostatečné nebo nulové konvekci taveniny podmínky pro vznik bodlin a bublin v odlitcích v důsledku reoxidačních pochodů. Tento výrok je možné porovnat se snímkem vzorku o průměru 40 mm na **obr. 10**, kde jsou v odlitku snadno patrné bodliny. Vznik těchto bublin byl v modelu predikován jak v průběhu chladnutí tak i v průběhu tuhnutí.



Obr. 10 – Snímek řezu zkušebního vzorku \varnothing 40 mm

3 ZÁVĚR

Sestavený model představuje komplexní algoritmus popisující fyzikálně-chemický pochod reoxidace oceli. Přes některá i výše uvedená použitá zjednodušení poskytuje model cenné informace o chování kyslíku v průběhu reoxidace a současně umožňuje posoudit vliv některých důležitých parametrů (teplota, doba chladnutí, chemické složení odlévaného kovu) na rozsah reoxidačních pochodů.

Správnost použitého fyzikálního modelu i použitých fyzikálních zjednodušení je posuzována na základě ověření výsledků modelu pro konkrétní podmínky. Z výše provedeného porovnání je zřejmé, že výsledky plně odpovídají teoretickým i některým praktickým předpokladům a potvrzují tak správnost uvedeného řešení i oprávněnost použitých zjednodušení. Je nutné poznamenat, že v současnosti je popis důsledků reoxidace zatím spíše jen kvalitativní a validace modelu bude vyžadovat větší soubor experimentálních i provozních dat.

Příspěvek byl zpracován za podpory MPO v rámci projektu TANDEM, ev. č. FT—TA5/048 „Predikce a odstranění vnitřních a povrchových vad produktů slévarenské výroby“.

4 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ZADĚRA, A.: *Sekundární oxidace oceli*. Dizertační práce, Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně. Brno: 2008, s. 107.
- [2] MYSLIVEC, T.: *Fyzikálně chemické základy ocelářství*. Praha : SNTL, 1972.
- [3] ZÁDĚRA, A.; ŠENBERGER, J.: Modelování reoxidačních pochodů. In *Výroba a vlastnosti oceli na odlitky a litiny s kuličkovým grafitem*. Žďár nad Sázavou: 2008. s. 56–66. ISBN 978-80-02-02075-2.
- [4] PŘIBYL, J.: *Řízené tuhnutí ocelových odlitků*. Praha : SNTL, 1986.
- [5] PÍŠEK, F., RYŠ, P., CENEK, M.: *Nauka o materiálu I*. ČSAV, Praha, 1957, s.754.